Beitrag
zur
Kondensation der Ketone.

Inaugural-Dissertation
der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Hermann Noll
aus
Rethem.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1898.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0180

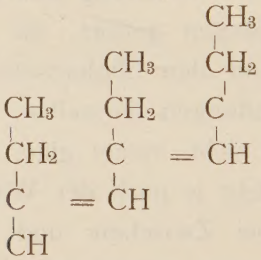
Einleitung.

Die Kondensation des Acetons zu Mesitylen ist in wissenschaftlicher Beziehung sehr interessant, weil sie zu den Vorgängen gehört, die gleichsam eine Überbrückung von den aliphatischen zu den aromatischen Verbindungen darstellen. Diese Kondensation geht nun nicht immer glatt von statten, es bilden sich vielmehr je nach der Wahl der Kondensationsmittel dabei Zwischen- und Nebenprodukte, über die schon von verschiedenen Forschern gearbeitet worden ist.

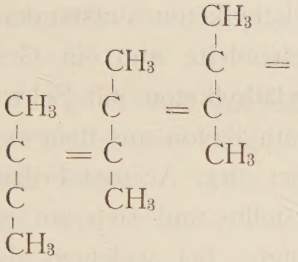
Jacobsen[1], der sich speciell mit den Endkondensationsprodukten höherer Ketone beschäftigt hat, ging von der Baeyerschen Hypothese über die Bildung des Mesitylens aus Aceton aus und hielt die Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-6} in zweifacher Weise für möglich. Er setzte dabei voraus, dass der in Form von Wasser austretende Wasserstoff sich von solchen Kohlenstoffatomen abtrennt, die in dem betreffenden Keton der

[1]) Ber. 7, 1435.

Carbonylgruppe benachbart sind. Es ergiebt sich dabei als erste Möglichkeit, dass ausschliesslich die Endgruppe CH_3 solcher Wasserstoffabgabe fähig st. In diesem Falle ist die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nur aus solchen Ketonen zu erwarten, welche wenigstens an einer Seite des Carbonyls nur die Methylgruppe enthalten; die entstehenden Kohlenwasserstoffe werden dann drei symmetrisch gelegene Seitenketten, nämlich dreimal das kohlenstoffreichere Alkoholradikal des Ketons enthalten müssen. Auf diese Weise kann z. B. aus dem Methyläthylketon Triäthylbenzol entstehen:



Anderseits wäre auch eine solche Kondensation höherer Ketone nicht undenkbar, bei welcher aus einer dem Carbonyl benachbarten Zwischengruppe CH_2 der Wasserstoff austräte. Dann würde sich die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht auf Methyl-Ketone beschränken und zwar würden Kohlenwasserstoffe mit sechs gleichartigen oder abwechselnd gleichartigen Seitenketten, aus dem Methyläthylketon, z. B. Hexamethylbenzol entstehen können.



Endlich wird, welche Kondensation auch die thatsächlich richtige sein mag, die Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ungleichartigen Seitenketten dadurch ermöglicht, dass, bei Anwendung eines Gemenges von zwei oder drei verschiedenen Ketonen, diese sich gemeinsam an der Kondensation zu einem Kohlenwasserstoffmolekül beteiligen können. Jacobsen versuchte, die Kondensation in letzterer Weise zu bewirken. Der Eintritt derselben erschien ihm namentlich deshalb wahrscheinlich, weil er bei der Darstellung grösserer Mengen Mesitylens als Nebenprodukt in geringer Menge einen bei etwa 200° siedenden Kohlenwasserstoff erhalten hatte, den er für Tetramethylbenzol[1] hielt.

Auch Fittig und Brückner[2] erhielten später bei der Mesitylenbereitung einen bei 194° bis 196° siedenden Kohlenwasserstoff, für den sie die Formel $C_{10}H_{14}$ aufstellten. Da nun von Fittig[3] das Methyläthylketon als ein Bestandteil des rohen Acetons nachgewiesen ist, so vermutete Jacobsen, dass jene höheren Kohlenwasserstoffe auf die oben dargelegte Weise aus Aceton und

[1]) Annalen d. Ch und Ph. Bd. 146, S. 101.
[2]) Annalen d. Ch. und Ph. Bd. 147, S. 44.
[3]) Annalen d. Ch. und Ph. Bd. 110 S. 17.

diesem Methyläthylketon entstanden sein möchten. Jacobsen behandelte nun ein Gemisch von Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure, wobei er das Methyläthylketon aus dem niedrigst siedenden Anteil des bei der Acetonfabrikation abfallenden Acetonöls darstellte und sich mit einem Grade der Reinheit begnügte, bei welchem dies Keton innerhalb der Temperaturgrenzen von 70° bis 78° destillierte. Nach 24stündigem Stehen destillierte er mit Wasserdämpfen und erhielt aus dem mit Natronlauge gewaschenen Kohlenwasserstoffgemenge nach wiederholtem Fraktionieren drei verschiedene Kohlenwasserstoffe, die nach den Analysen die Zusammensetzung:

$C_{10}H_{14}$ Dimethyläthylbenzol
$C_{11}H_{16}$ Methyldiäthylbenzol
$C_{12}H_{18}$ Triäthylbenzol

ergaben.

Seine Versuche hatten also erwiesen, dass die Reaktion ausschliesslich im Sinne des ersten Schemas verlaufen war. Ein Versuch, grössere Mengen Triäthylbenzols aus möglichst reinem Methyläthylketon zu gewinnen, führte merkwürdigerweise zu sehr schlechten Resultaten, indem er aus 100 Gramm dieses Ketons kaum 3 gr des zwischen 217 und 220° siedenden Kohlenwasserstoffs erhielt.

Auf Grund dieser Resultate stellte ich Kondensationsversuche an mit reinem Methylpropylketon.

Ich verfuhr nach der von Varenne angege-

benen Methode über die Kondensation des Acetons zu Mesitylen.

„Man mengt 180 gr Aceton mit 300 gr Schwefelsäure, lässt eine Stunde lang stehen und destilliert dann über freiem Feuer. Sowie die Masse zu schäumen anfängt, leitet man Wasserdampf durch dieselbe."

Ich erhielt auf diese Weise bei der Destillation ein gelbes Öl, welches ich im Scheidetrichter von der wässerigen Flüssigkeit trennte, mit Natronlauge alkalisch machte und nach dem Auswaschen mit Wasser mit Äther extrahierte. Von diesem Gemisch entfernte ich den Äther auf dem Wasserbade und unterwarf den Rückstand einer fraktionierten Destillation. Es ging bei ca. 100^0 noch etwas unzersetztes Keton über, dann stieg das Thermometer schnell und der grösste Teil des Destillats ging bei 190 bis 200^0 über.

Da die Ausbeute nur ziemlich klein und auch, weil ein Teil des Ketons nicht angegriffen war, liess ich die obige Mischung von Keton und Schwefelsäure 24 Stunden stehen und verfuhr dann in derselben Weise, wodurch ich aber auch keine grössere Ausbeute erhielt

Ich versetzte nun 2 Teile Keton mit 3 Teilen rauchender Schwefelsäure, liess 24 Stunden stehen und vermischte mit Wasser. Es schied sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein Öl ab, welches ich nicht mit Wasserdämpfen überdestillierte, sondern direkt von der sauren Flüssigkeit im Scheidetrichter

trennte, zuerst mit Natronlauge dann mit Wasser auswusch und nach der Trennung von diesem mit Chlorcalcium entwässerte. Ich erhielt auf diese Weise bei der Fraktionierung etwas mehr Ausbeute, aber keine dem angewandten Keton entsprechende Menge. Ich nahm nun an, dass sich durch die rauchende Schwefelsäure zuerst ein Kondensationsprodukt (Tripropylbenzol) gebildet habe und dieses durch die weitere Einwirkung der Schwefelsäure in die Sulfosäure übergeführt sei. Um dies zu konstatieren, neutralisierte ich die von dem Öle getrennte wässerige Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryum und erhielt dann ein Filtrat, welches mit Schwefelsäure einen starken Niederschlag von Baryumsulfat gab. Ich dampfte nun die Lösung des sulfosauren Salzes bis zu einem dicken Syrup ein, konnte aber das Salz weder im Vakuumexsikkator noch durch Auflösen in Alkohol oder anderen Lösungsmitteln zur Krystallisation bringen. Alle meine Versuche, das Baryumsalz als ein Derivat des genannten Kohlenwasserstoffs zu charakterisieren, blieben erfolglos. Es gelang mir nicht, den Kohlenwasserstoff im Schiessrohr abzuspalten, auch war es mir nicht möglich, nach den Analysen des Baryumsalzes eine Molekularformel für dasselbe aufzustellen. Ich ging infolge dessen zur Untersuchung des oben erwähnten Öles über. Nach häufigem Fraktionieren erhielt ich einen bei 196° ziemlich konstant siedenden Körper. Falls dies Kondensationsprodukt nun Tripropylbenzol war, wogegen aber schon der niedrige Siedepunkt

sprach, so musste ich bei der Elementaranalyse 88,23 % Kohlenstoff und 11,77 % Wasserstoff finden. Da ich aber nur 77,34 % Kohlenstoff und 11,36 % Wasserstoff fand, so nahm ich an, dass sich ein dem Mesityloxyd oder dem Phoron entsprechendes Kondensationsprodukt gebildet habe. Es konnte aus zwei Molekülen Keton ein Molekül Wasser oder es konnten aus drei Molekülen Keton zwei Moleküle Wasser ausgeschieden sein und sich eine von den Verbindungen:

$$C_{10}H_{18}O \text{ oder}$$
$$C_{15}H_{26}O$$

gebildet haben.

Die Verbindungen besitzen nach der Berechnung folgende procentische Zusammensetzung:

I. $C_{10}H_{18}O$	II. $C_{15}H_{26}O$
C = 77,92 %	C = 81,07 %
H = 11,06 %	H = 11,71 %
O = 11,02 %	O = 7,22 %

Nach meiner Analyse musste also die dem Mesityloxyd entsprechende Verbindung entstanden sein.

Kekulé gab dem Mesityloxyd die Formel:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH.CO.CH_3,$$

die auch von anderen Forschern als richtig anerkannt worden ist. Da nun angenommen wird, dass bei der Kondensation der Ketone die Gruppe CH_3 ausschliesslich solcher Wasserstoffabgabe fähig ist, so glaube ich für das dem Mesityloxyd ent-

sprechende Kondensationsprodukt nachstehende Formel annehmen zu dürfen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > C = CH.CO.C_3H_7$$

Diese Verbindung würde demnach als Secundäramylidenmethylpropylketon zu bezeichnen sein.

Nachdem ich von dem Öle den bei 196° siedenden Anteil abdestilliert hatte, blieb nur eine ganz geringe Menge zurück, die sich zum Teil schon zersetzt hatte und die ich infolge dessen nicht weiter untersucht habe.

Nach Baeyer[1] sind nun das Mesityloxyd und Phoron Zwischenglieder bei der Bildung von Mesitylen aus Aceton. Holtmeyer[2] stützte diese Ansicht, wenigstens für das Mesityloxyd, da er aus demselben bei der Destillation mit Schwefelsäure Mesitylen erhielt.

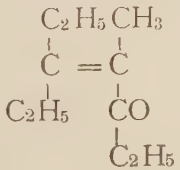
Später unterzog Claisen[3] nochmals den Kondensationsvorgang des Acetons einer genaueren Prüfung, wodurch er den Holtmeyer'schen Versuch bestätigte, indem er zeigte, dass das Phoron auf gleiche Weise behandelt ebenfalls Mesitylen lieferte.

Ich versetzte nun 10 gr des bei 196° siedenden Öles mit 15 gr rauchender Schwefelsäure, liess 24 Stunden stehen und destillierte mit Wasserdämpfen. Das übergegangene Öl nahm ich mit

[1]) Annalen 140, 308.
[2]) Zeitschrift für Chemie 1867, 688.
[3]) Annalen 180, 1.

Äther auf, trocknete mit Chlorcalcium und unterwarf es nach dem Verdampfen des Äthers der Destillation. Das Thermometer stieg schnell auf 196°, wo fast alles überging und nur einige verharzte Produkte zurückblieben. Ich versuchte nun noch eine weitere Kondensation, indem ich statt rauchender Schwefelsäure das Anhydrid verwandte. Ich liess die Mischung 24 Stunden stehen, fällte mit Wasser aus und unterwarf das gut mit Chlorcalcium getrocknete Öl der Destillation. Es destillierte wieder fast die ganze Menge bei 196° und nur ein ganz kleiner schwarzer Rückstand blieb zurück. Es war also keine weitere Kondensation eingetreten.

Infolge dieser negativen Resultate ging ich zur weiteren Bearbeitung der dem Mesityloxyd entsprechenden Kondensationsprodukte über. Den Ergebnissen hierüber, die ich im experimentellen Teile folgen lasse, reihte ich dann noch Kondensationsversuche mit Methyläthylketon und Diäthylketon an. Die Versuche mit dem letzteren Ketone sollten Aufschluss geben, ob in Ketonen, die keine Methylgruppe enthalten, eine Kondensation möglich sei. Da ich nun auch mit diesem Keton ein dem Mesityloxyd analoges Kondensationsprodukt erhielt, so kann also auch in Ketonen, die keine Methylgruppe enthalten, eine Kondensation nach folgendem Schema:



vor sich gehen, wogegen in Ketonen, die eine Methylgruppe enthalten, diese die zur Abscheidung von Wasser nötigen Wasserstoffatome herzugeben scheint da Jacobsen, wie schon im Anfange der Einleitung erwähnt ist, bei der Kondensation des Methyläthylketons Triäthylbenzol statt Hexamethylbenzol bekommen hat.

Experimenteller Teil.

Das Mesityloxyd wurde zuerst von Kane[1] rein dargestellt und seine Zusammensetzung als $C_6H_{10}O$ erkannt. Kane stellte es durch Mischung von Aceton mit konz. Schwefelsäure, oder durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf mit Salzsäuregas gesättigtes Aceton (worin er das Vorhandensein von Mesitylchlorid C_3H_5Cl annahm) dar und beschreibt es als pfefferminzartig riechende Flüssigkeit. Später hat Fittig[2] durch Einwirken von gebranntem Kalk auf Aceton reines Mesityloxyd gewonnen, nachdem schon vorher von verschiedenen Forschern (Löwig, Weidmann und Schweizer, Volkel etc.) durch Einwirken von Kalium- und Natriumhydrat auf Aceton das Mesityloxyd in unreinem Zustande erhalten worden war. Das durch Säuren gewonnene Mesityloxyd nimmt man wegen Gleichheit des Geruchs und des Siedepunktes als identisch mit dem durch Alkalien gewonnenen Mesityloxyd an. Baeyer[3] und Claisen[4] haben dann später das

[1]) Pogg. Annal. 44, 475.
[2]) Liebig Annal. 110, 32.
[3]) Annalen 140, 297.
[4]) Annalen 180, 4.

Mesityloxyd und Phoron in grösserer Menge durch Einwirkung gasförmiger Salzsäure auf Aceton erhalten, welcher Methode ich mich auch bediente, da mir das Material, welches ich durch Schwefelsäure bekommen hatte, nicht genügte, um umfangreichere Versuche damit anzustellen. Ich wählte zur Darstellung die Methode Claisens[1], der sich mit einigen Abänderungen des von Baeyer[2] angegebenen Verfahrens bedient hatte.

Ich sättigte eine Quantität Methylpropylketon unter Abkühlung mit Salzsäuregas und überliess es etwa drei Wochen sich selbst. Die nach dem Ausfällen mit Wasser erhaltenen chlorhaltigen Produkte schüttelte ich mit wässeriger Natronlauge und destillierte dann das auf der Oberfläche abgeschiedene Öl über Kreidestücken in einem Strome von Wasserdampf. Das leicht flüchtige Kondensationsprodukt geht dabei als ziemlich farbloses Öl über, während harzige Substanzen im Rückstande verbleiben. Das auf diese Weise erhaltene Öl enthält trotz der Behandlung mit Natronlauge noch immer beträchtliche Mengen Salzsäure, die nach Claisen durch einen Zusatz von einer geringen Menge alkoholischer Kalilauge entfernt werden können. Ich habe die Salzsäure aus dem erhaltenen Öle erst dadurch ganz beseitigen können, dass ich mit alkoholischer Kalilauge fast bis zum Sieden erhitzte. Die Kalilauge beseitigte ich dann durch Ausschütteln mit Wasser, trocknete

[1]) Annalen 180, 4.
[2]) Annalen 140, 297.

das abgehobene Öl mit Chlorcalcium und unterwarf es der Destillation. Anfänglich gingen geringe Mengen unzersetzten Ketons über, dann stieg das Thermometer schnell und das ganze Öl destillierte bis auf einen geringen schwarzen Rückstand bei 196°.

0,286 gr Substanz lieferten 0,815 gr Kohlensäure und 0,2 gr Wasser, entsprechend 0,222 gr C und 0,032 gr H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{10}H_{18}O$
C = 77,63 %	C = 77,92 %
H = 11,18 „	H = 11,06 „

Die schwierige Beseitigung der Salzsäure scheint darauf zu beruhen, dass ein Mol. Salzsäure in dem Kondensationsprodukte chemisch gebunden und erst bei der Destillation abgespalten wird.

So stellte auch A. Pinner[1] für die durch Salzsäure auf Mesityloxyd erhaltene Verbindung die Formel

$$(CH_3)_2\,C.Cl.CH_2.CO.CH_3$$

auf.

Die Ausbeute bei der Kondensation mit Salzsäuregas ist eine bedeutend grössere als bei der Kondensation mit Schwefelsäure, da bei letzterem Verfahren durch die Bildung der oben erwähnten Sulfosäure zu grosse Verluste entstehen.

---

[1]) Ber. 14, 1070.

Secundäramylidenmethylpropylketondibromid.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr—CHBr—CO.C_3H_7$$

Claisen[1] liess auf Mesityloxyd Brom einwirken und erhielt ein Mesityloxydibromid $C_6H_{10}OBr_2$.

„Das Mesityloxyd wurde zu diesem Zweck in etwa dem zehnfachen Gewicht Schwefelkohlenstoff gelöst und durch einen Scheidetrichter die berechnete Menge Brom (1 Mol. Brom auf 1 Mol. $C_6H_{10}O$) unter Abkühlung zugefügt. Das Brom verschwindet sehr rasch, die Flüssigkeit bleibt anfangs vollkommen farblos, später nimmt sie eine rötliche Farbe an. Bromwasserstoff tritt nur gegen Ende der Reaktion auf. Nachdem alles Brom eingetragen, wurde der Schwefelkohlenstoff durch Abdestillieren auf dem Wasserbade entfernt, wobei das Dibromid als ein schwarz-violettes Öl im Rückstande verblieb. Versuche, das so gewonnene Öl durch Destillation zu reinigen, scheiterten an der überaus leichten Zersetzlichkeit des Bromids, selbst bei der Destillation im Vakuum fand vollständige Zersetzung statt. Besser gelang die Reinigung durch Destillation mit Wasserdämpfen, das Bromid ging dabei als klares gelb gefärbtes Öl über, während schwarze harzige Produkte im Rückstande blieben. Eine Brombestimmung ergab Zahlen, die annähernd mit der Formel $C_6H_{10}OBr_2$ übereinstimmen. Allerdings weicht der berechnete Bromgehalt um nahezu 2% von dem gefundenen ab. Bedenkt man indess, dass die Art der Reinigung einen Gehalt an un-

[1]) Annalen 118, 11.

zersetzten Mesityloxyd nicht ausschliesst, dass ferner die ganze Bildungsweise kaum eine andere Formel zulässt, so wird man nicht anstehen, die Formel $C_6H_{10}OBr_2$ für die richtige zu halten. Das Mesityloxydibromid ist, auf die erwähnte Weise durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, ein klares gelblich gefärbtes Öl und schwerer als Wasser. Es ist im hohen Grade zersetzlich und färbt sich schon nach mehrstündigem Stehen tief violett unter langsamer Abgabe von Bromwasserstoff. Unter Wasser lässt es sich unzersetzt aufbewahren".

Indem ich nun das von mir erhaltene Secundäramylidenmethylpropylketon mit Brom in oben angegebener Weise behandelte, erhielt ich ganz entsprechende Resultate. Von dem getrockneten gelblichen Öle gaben 0,5565 gr Substanz 0,630 gr Bromsilber, entsprechend 0,269 gr Brom.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{10}H_{18}OBr_2$
Brom: 48,34 %	Brom 50,95 %

Reduktionsprodukt von Secundäramylidenmethylpropylketon..

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > CH—CH = \underset{\displaystyle O}{\underset{|}{C}}—C_3H_7$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} > CH—CH = \overset{|}{C}—C_3H_7$$

Nascierender Wasserstoff wirkt auf das Mesityloxyd reduzierend ein. Claisen[1] und Baeyer[2] haben

[1]) Annalen 180, 7.
[2]) Annalen 140, 297.

über dies Reduktionsprodukt gearbeitet, gehen aber in Bezug auf die Zusammensetzung desselben in ihren Ansichten auseinander. Baeyer erhielt durch Behandeln von Mesityloxyd in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam ein Öl, das sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung zersetzte und bei 207° Neigung zu konstantem Siedepunkt zeigte. Eine Analyse dieser Fraktion ergab Zahlen, die mit der Formel $C_{12}H_{22}O$ übereinstimmten, demnach vermutete er in dem ursprünglichen noch nicht destillierten Produkte einen Mesitylalkohol $C_6H_{12}O$, der sich beim Erhitzen in Wasser und einen Mesitylläther $C_{12}H_{22}O$ spalte.

Claisen verfuhr bei der Reduktion ganz in gleicher Weise. Mesityloxyd wurde in einzelnen Portionen von je 25 gr in 75 gr Alkohol gelöst, zu dieser Lösung noch 25 gr Wasser hinzugefügt und nun 3 % Natriumamalgam allmählich eingetragen. Anfangs fand unter Erwärmen rasche Einwirkung statt, das Amalgam zerfloss sehr bald, während sich Wasserstoff nur in geringer Menge entwickelte. Nach viertägigem Stehen wurde die Flüssigkeit von dem Quecksilber abgegossen, das Reduktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, das abgehobene Öl durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit und mit Chlorcalcium längere Zeit sorgfältig getrocknet. Das so erhaltene Rohprodukt stellte ein farbloses, campherartig riechendes dickliches Öl dar, das selbst bei längerem Abkühlen auf — 20° nicht erstarrte.

Bei der Destillation ging ein geringer, aus Wasser

und Mesityloxyd bestehender Anteil schon unter 150° über, darüber hinaus stieg das Thermometer rasch bis 205° und etwa $^3/_4$ der Flüssigkeit destillierten bei 205 bis 225°. Letztere Partie wurde zunächst längere Zeit, zum Teil unter Zusatz von Chlorcalcium am Rückflusskühler gekocht, wobei wiederum geringe Mengen von Wasser auftraten; bei nunmehriger fraktionierter Destillation liess sich bald der grösste Teil als eine bei 213° bis 227° siedende Fraktion aussondern. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel $C_{12}H_{20}O$, sodass also die Bildung desselben nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_{10}O{-}O = C_{12}H_{20}O.$$

erfolgt sein musste.

Ich verwandte nun für mein Kondensationsprodukt das von Claisen oben angegebene Gemisch von Alkohol und Wasser, indem ich 15 gr des Ketons mit 45 gr Alkohol und 15 gr Wasser mischte und dann Natriumamalgam darauf einwirken liess. Nachdem ich nach beendigter Reaktion das Öl durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit und mit Chlorcalcium getrocknet hatte, unterwarf ich es der Destillation. Bis 200° destillierten geringe Mengen von dem unzersetzten Kondensationsprodukt über, dann fing der Körper an, sich unter Wasserabspaltung zu zersetzen, das Thermometer stieg schnell und es ging bei 304° (ziemlich konstant) ein schweres Öl über, welches ich gesondert auffing. Nach meinen Beobachtungen bei der Fraktion und auch nach der Analyse glaube ich, dass der Vorgang entsprechend

der Vermuthung Baeyers so verläuft, dass zuerst die Bildung eines Alkohols und dann durch Abspalten von Wasser die eines Äthers erfolgt. Die Reaktion würde dann in zwei Phasen zerfallen:

$$C_{10}H_{18}O + H_2 = C_{10}H_{20}O$$
$$2\,C_{10}H_{20}O = C_{20}H_{38}O + H_2O$$

0,298 gr Substanz lieferten 0,888 gr CO_2 und 0,346 gr Wasser entsprechend 0,242 C. und 0,038 gr H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{20}H_{38}O$
C = 81,20 %	C 81,63 %
H = 12,75 „	H = 12,89 %

Secundäramylidenmetylpropylketoxim.

$$\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH.CNOH.C_3H_7.$$

Nach Mitteilungen von E. Nägeli[1] wirkt Hydroxylamin auf ungesättigte Ketone in derselben Weise ein, wie auf gesättigte, sodass die doppelte Bindung keinen anderen Verlauf bedingt. Das Mesityloxyd lieferte ein Oxim, dass sich nicht destillieren liess, aber doch fast ganz rein war, da es bei der Analyse der Theorie sehr nahe kommende Zahlen ergab. Ich verfuhr nun in derselben Weise, indem ich meinem in Alkohol gelösten Kondensationsprodukt salzsaures Hydroxylamin und Soda in konz. wässriger Lösung zusetzte und dann noch soviel Alkohol zufügte, bis eine

[1]) Ber. 16, 494.

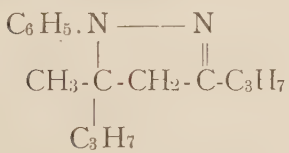
klare Lösung entstand. Nach achttägigem Stehen wurde der Alkohol abgedampft, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Das so erhaltene, in Äther gelöste Oxim wurde mit wenig verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt und aus der ätherischen Lösung durch Verdampfen des Äthers gewonnen.

Über Schwefelsäure getrocknet lieferten 0,168 Substanz 11,8 cc Stickstoff bei 21° und 763 mm Druck entsprechend 13,48 mgr Stickstoff.

Das Oxim bildet ein farbloses Öl, das sich bei der Destillation zersetzt.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{10}H_{18}NOH$
N = 8,02 %	N = 8,28 %

Methyldipropylphenylpyrazolin.



Emil Fischer und Oscar Knoevenagel haben die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Acrolein und Mesityloxyd untersucht und so Derivate des Pyrazolin erhalten.

Acrolein[1] wirkt auf Phenylhydrazin ebenso energisch ein, wie die gewöhnlichen Aldehyde. Aus dem öligen Reaktionsprodukte lässt sich eine

[1]) Annalen 239, 194.

schön krystallisierende Base $C_9H_{10}N_2$ isolieren, welche nach der empirischen Gleichung:

$$C_6H_5N_2H_3 + C_3H_4O = C_9H_{10}N_2 + H_2O$$

entsteht. Dieselbe ist jedoch verschieden von den Verbindungen des Hydrazins mit den gewöhnlichen Aldehyden und erwies sich als Phenylpyrazolin. Ganz analog verläuft die Wechselwirkung zwischen dem Phenylhydrazin und Mesityloxyd. Es entsteht dabei eine Base $C_{11}H_{16}N_2$, welche sich als Trimethylphenylpyrazolin von der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5.N \text{——} N \\ \qquad\quad | \qquad\quad \| \\ (CH_3)_2 = C.CH_2.C.CH_3 \end{array}$$

ergab.

Vermischt man gleiche Teile Phenylhydrazin und Mesityloxyd[2], so tritt eine merkliche Erwärmung ein. Zur Vollendung der Reaktion wird das Gemisch einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei es sich durch Wasserabscheidung trübt. Destilliert man jetzt die ganze Menge mit Wasserdämpfen, so geht ein hellgelbes Öl über. Um daraus das Pyrazolin abzuscheiden, wird das Produkt zunächst in 20 % Schwefelsäure gelöst, von unverändertem Mesityloxyd abfiltriert, mit Natronlauge übersättigt und mit Äther extrahiert. Der beim Verdampfen desselben bleibende Rückstand wird dann

[1]) Annalen 238, 137.

[2]) Annalen 239, 202.

mit der fünffachen Menge 2 % Schwefelsäure übergossen und abermals mit Wasserdämpfen destilliert. Das übergehende Öl wurde schliesslich wieder mit Äther aufgenommen, der abgedampfte Auszug mit kohlensaurem Kali getrocknet und im Vakuum destilliert.

Ich versuchte nun nach dieser Methode zu arbeiten. Beim Vermischen meines Kondensationsproduktes mit Phenylhydrazin trat Erwärmung und Ausscheidung von Wasser auf. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gingen aber nur geringe Mengen eines Öles über, während die Hauptmenge im Kolben zurückblieb. Ich setzte trotzdem die Destillation noch einige Zeit lang fort, um die Pyrazolinverbindung vom überschüssigen Phenylhydrazin oder überschüssigen Keton, die beide mit Wasserdämpfen flüchtig sind, zu befreien. Dann trennte ich das im Kolben zurückgebliebene Öl von der wässerigen Flüssigkeit, schüttelte es mit 2 % Schwefelsäure aus und nahm es, nachdem ich wieder alkalisch gemacht und mit Wasser gewaschen hatte, mit Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers destillierte ich das so gewonnene Öl, welches Fehlingsche Lösung nicht mehr reducierte, im Vakuum. Die Hauptmenge ging bei 168 bis 170° (10 mm Druck) über.

0,298 gr Substanz lieferten 30 cc Stickstoff bei 19° und 763 mm Druck entsprechend 34,63 mgr Stickstoff.

Gefunden;	Berechnet auf: $C_{16}H_{24}N_2$
N = 11,61 %	N = 11,57 %.

Der Vorgang musste also nach folgender Formel verlaufen sein:

$$C_{10}H_{18}O + C_6H_5N_2H_3 = H_2O + C_{16}H_{24}N_2.$$

Das Öl zeigte frisch destilliert eine hellgelbe Farbe und die Eigenschaften einer schwachen Base. Es löste sich in verdünnter Salzsäure und gab mit Kaliumdichromat die Pyrazolinreaktion. Ein Versuch, durch Platinchlorid mit der in Salzsäure gelösten Base eine krystallinische Verbindung zu bekommen, gelang mir nicht.

Einwirkung von Natriumbisulfit auf Secundäramylidenmethylpropylketon.

Nach einem von A. Pinner[1] beschriebenen Verfahren liess ich auf das dem Mesityloxyd entsprechende Kondensationsprodukt Natriumbisulfit einwirken. Fittig[2] hat aus einem von Trommsdorf bezogenen, auf rohem Aceton schwimmenden Öl neben Methyläthylketon und Diäthylketon eine bei 120 bis 125° siedende Verbindung $C_6H_{10}O$ isoliert, welche er als Dumasin bezeichnete und welche nach ihm isomer, nicht identisch mit dem Mesityloxyd sein soll. Als charakteristischen Unterschied giebt er an, dass das Dumasin nach längerem Stehen oder anhaltendem Schütteln mit einer konz.

[1]) Ber. 15, 592.

[2]) Liebigs Annalen 110, 17.

Lösung von Natriumbisulfit eine als Krystallmasse sich abscheidende und schon beim Stehen mit Wasser sich zersetzende, nicht in ganz reinem Zustande dargestellte Verbindung:

$$C_6H_{10}ONaHSO_3 + 2\,H_2O$$

giebt, während Mesityloxyd sich unter keinen Umständen mit Natriumbisulfit verbinden soll. A. Pinner[1] unterzog diesen Vorgang einer näheren Prüfung. Er liess Mesityloxyd mit einer nicht ganz konz. Lösung von Natriumbisulfit unter häufigem Schütteln zusammen stehen und war erstaunt, das aufschwimmende Öl allmählich (innerhalb zweier Tage) verschwinden zu sehen. Es wurde daher eine konz. Lösung des Bisulfits angewandt, aber auch bei dieser verschwand allmählich das Mesityloxyd. Nun wurde die Sulfitlösung mit Soda neutralisiert, aber es schied sich kein Mesityloxyd selbst beim Kochen der Lösung ab, ebensowenig konnte das Mesityloxyd auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zur Sulfitlösung wieder abgeschieden werden. Es war also klar, dass eine Verbindung des Mesityloxyds mit Natriumbisulfit entsprechend den Verbindungen der Ketone mit dem Bisulfit nicht gebildet worden war. Anderseits musste aber gleichwohl eine Vereinigung stattgefunden haben, die jedoch nur durch Lösen der doppelten Kohlenstoffbindung ermöglicht wurde, so dass das Salz einer Sulfosäure

$$(CH_3)_2.C(SO_3Na)CH_2.CO.CH_3$$

entstanden sein musste.

---

[1]) Ber. 15, 592.

Ich liess nun auf mein Kondensationsprodukt eine verdünnte wie auch eine konz. Lösung von Natriumbisulfit unter häufigem Umschütteln ca. 14 Tage einwirken. Es war von dem Öle nichts aufgenommen und es hatte sich in keiner Weise verändert, so dass die höheren Homologen des Mesityloxyds mit Natriumbisulfit keine Verbindung einzugehen scheinen.

Kondensation von Methyläthylketon.

Eine Quantität des Ketons mischte ich unter guter Abkühlung mit rauchender Schwefelsäure im Verhältnis von 2:3. Nachdem die Mischung 24 Stunden gestanden hatte, setzte ich Wasser hinzu und destillierte das an der Oberfläche ausgeschiedene Öl mit Wasserdämpfen über. Nachdem das Öl gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet war, unterwarf ich es der Destillation. Es ging auch wie bei dem aus dem Methylpropylketon gewonnenen Öl anfänglich unzersetztes Keton über, dann stieg das Thermometer und die grösste Menge ging zwischen 160 bis 170° über, aus welcher Fraktion ich dann ein bei 163 bis 165° konstant siedendes Öl erhielt.

0,218 Substanz lieferten 0,605 gr Kohlensäure und 0,214 gr Wasser entsprechend 0,165 gr C und 0,0238 gr H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_8H_{14}O$
C = 75,68 %	C = 76,19 %
H = 10,91 „	H = 11,11 „

Als Konstitutionsformel nahm ich für den Körper an:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C = CH.CO.C_2H_5,$$

sodass derselbe als Secundärbutylidenmethyläthylketon zu bezeichnen wäre.

Von dem über 170° siedenden Öle konnte ich keine konstant siedende Fraktion bekommen, sondern das Thermometer stieg gleichmässig höher.

Da nun Jacobsen aus reinem Methyläthylketon eine kleine Menge Triäthylbenzol erhalten hatte, so fing ich das zwischen 215 und 225° übergehende Öl besonders auf, da von Jacobsen für Triäthylbenzol der Siedepnnkt 217 bis 226° constatiert war.

I. 0,281 gr Substanz lieferten 0,809 gr Kohlensäure und 0,305 gr Wasser entsprechend 0,221 gr C und 0,034 gr H.

II. 0,320 gr Substanz lieferten 0,927 Kohlensäure und 0,351 gr Wasser entsprechend 0,253 gr C und 0,039 gr H.

Gefunden:

I.	II.
C = 78,64 %	C = 79,06 %
H = 12,10 „	H = 12,18 „

Berechnet	
für Triäthylbenzol	für ein Phoron
$C_{12}H_{18}$	$C_{12}H_{20}O$
C = 88,88 %	C = 80,00 %
H = 11,12 „	H = 11,11 „

Nach obigen Zahlen stimmte die Verbindung also mehr auf ein Phoron. Ich versuchte nun noch das Triäthylbenzol durch die Bildung von Trimesinsäure nachzuweisen, indem ich die zwischen 215 und 225° übergegangene Fraktion mehrere Stunden mit Chromsäurelösung (1:8) kochte[1]; der Nachweis von Trimesinsäure gelang mir aber nicht. Diese Fraktion, wie auch die höher siedenden Teile gaben mit Phenylhydrazin eine Ausscheidung von Wasser, ein Beweis, dass noch ein ketonartiger Charakter in den höheren Destillationsprodukten vorhanden war.

Dass ebenso wie bei der Kondensation des Methylpropylketon mit Schwefelsäure auch bei der Kondensation des Methyläthylketon eine Sulfonsäure entsteht, liess sich leicht nachweisen, jedoch gelang auch hier die Isolierung derselben nicht.

Um nun aus dem Methyläthylketon mehr von der dem Mesityloxyd entsprechenden Verbindung zu bekommen, sättigte ich eine Quantität des Ketons mit Salzsäuregas und überliess es ca. 3 Wochen sich selbst. Das Resultat war dasselbe wie beim Methylpropylketon und zwar erhielt ich auch nur die erste und nicht die dem Phoron entsprechende Verbindung.

---

[1]) Jacobsen Bericht 7, 1435.

0,243 gr Substanz lieferten 0,677 gr Kohlensäure und 0,251 gr Wasser entsprechend 0,184 gr CO_2 und 0,0279 gr H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_8H_{14}O$
C = 76,10 %	C = 76,19 %
H = 11,48 „	H = 11,11 %

Secundärbutylidenmethyläthylketondibromid.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CBr.CHBr.CO.C_2H_5.$$

Zur Darstellung dieses Produktes verfuhr ich in derselben Weise wie oben, nur mit dem Unterschiede, dass ich das Brom nicht direkt zu dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Kondensationsprodukte gab, sondern das Brom auch noch mit Schwefelkohlenstoff verdünnte, da die Einwirkung eine sehr lebhafte war.

0,521 gr Substanz lieferten 0,656 gr Bromsilber entsprechend 0,279 gr Brom.

Gefunden:	Berechnet auf $C_8H_{14}Br_2$
Br = 53,55 %	Br = 55,94 %.

Reduktionsprodukt des Secundärbutylidenmethyläthylketon.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH=\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}.C_2H_5$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CH=\underset{\displaystyle O}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}.C_2H_5$$

Das Reduktionsprodukt mit Natriumamalgam erhielt ich in derselben Weise wie oben. Nach der Einwirkung des Amalgams fällte ich das Öl mit Wasser aus und unterwarf es nach dem Waschen und Trocknen der Destillation. Es schieden sich wieder reichliche Mengen Wasser ab und geringe Mengen von dem unzersetzten Kondensationsprodukte gingen über, dann stieg das Thermometer und die grösste Menge destillierte zwischen 255 und 265°.

0,179 gr Substanz lieferten 0,529 gr Kohlensäure und 0,200 gr Wasser entsprechend 0,144 gr CO_2 und 0,0222 gr H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{16}H_{30}O$
C = 80,44 %	C = 80,67 %
H = 12,46 „	H = 12,60 „

Chemischer Vorgang:

$$C_8H_{14}O + H_2 = C_8H_{16}O$$
$$2\,C_8H_{16}O = H_2O + C_{16}H_{30}O.$$

Secundärbutylidenmethyläthylketoxim.

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C = CH.CNOH.C_2H_5.$$

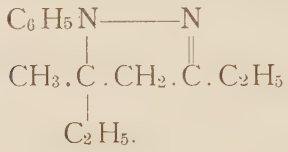
Durch die Einwirkung von Hydroxylamin erhielt ich nach der oben beschriebenen Methode das Oxim, welches nachstehende Analyse ergab:

0,228 gr Substanz lieferten 20,5 cc Stickstoff bei 13° und 744 mm Druck entsprechend 23,7 mgr Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_8H_{14}NOH$
$N = 10{,}39\,\%$.	$N = 9{,}92\,\%$.

Das Oxim bildet ein leicht zersetzliches Öl.

Methyldiäthylphenylpyrazolin.



Die mit Phenylhydrazin dargestellte Verbindung destillierte ich im Vakuum, wobei zwischen 145 und 155° (15 mm Druck) die grösste Menge überging.

0,292 gr Substanz lieferten 34 cc Stickstoff von 14° und 749 mm Druck entsprechend 39,42 mgr Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{14}H_{20}N_2$
$N = 13{,}42\,\%$	$N = 12{,}96\,\%$.

Chemischer Vorgang:

$$C_8H_{14}O + C_6H_5N_2H_3 = C_{14}H_{20}N_2. + H_2O$$

Das so erhaltene Öl war von hellgelber Farbe und zeigte die Eigenschaften einer schwachen Base. In verdünnter Salzsäure gelöst gab es mit Kaliumdichromat die Pyrazolinreaktion.

Kondensation von Diäthylketon.

Ich verfuhr bei der Kondensation in gleicher Weise wie bei dem Methylpropyl- und Methyläthylketon, indem ich mit rauchender Schwefelsäure und auch mit Salzsäuregas die Kondensation versuchte.

Zwei Teile Keton versetzte ich unter guter Kühlung mit drei Teilen rauchender Schwefelsäure und liess 24 Stunden stehen. Die Flüssigkeit hatte sich stark gebräunt. Ich fällte nun das Öl mit Wasser aus und behandelte es in derselben Weise wie bei den anderen Ketonen. Bei der Fraktion ging erst eine geringe Menge unzersetzten Ketons über, dann stieg das Thermometer und der grösste Teil destillierte zwischen 180 bis 200°. Nach häufigem Fraktionieren blieb das Thermometer am meisten konstant zwischen 185 und 190°, welchen Teil ich zur Analyse verwandte.

0,310 gr Substanz lieferten 0,888 gr Kohlensäure und 0,314 gr Wasser entsprechend 0,242 gr C und 0,0348 gr H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{10}H_{18}O$
C = 78,00 %	C = 77,92 %
H = 11,29 „	H = 11,02 „.

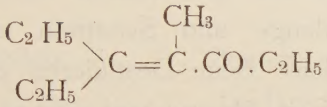
Die Kondensation mit Salzsäuregas führte ich auch in der oben angegebenen Weise aus, indem ich das Keton unter Abkühlung mit Salzsäuregas sättigte und es ca. 3 Wochen sich selbst überliess. Das dann durch Ausfällen mit Wasser erhaltene und gereinigte Öl unterwarf ich der Destillation, wobei, trotzdem ich es längere Zeit mit Natronlauge behandelt hatte, grössere Mengen Salzsäuregas entwichen, es schien also auch wie bei den anderen Ketonen eine Anlagerung von Salzsäure an das Kondensationsprodukt stattgefunden zu haben. Die Salzsäure entfernte ich, indem ich das Öl mit alkoholischer Kalilauge bis zum Sieden erhitzte. Nach Entfernung der Kalilauge nahm ich das Öl in Äther auf, trocknete mit Chlorcalcium und unterwarf es nach dem Verdunsten des Äthers der Destillation. Es gingen erst kleine Mengen Keton über, dann stieg das Thermometer und der grösste Teil destillierte konstant bei 187°.

0,231 gr Substanz lieferten 0,656 gr Kohlensäure und 0,239 gr Wasser entsprechend 0,179 gr C und 0,0264 gr H.

Gefunden:	Berechnet auf: $C_{10}H_{18}O$
C = 77,53 %	C = 77,92 %
H = 11,43 „	H = 11,02 „ .

Die Kondensation musste also nach dem oben

angegebenen Schema erfolgt sein und sich der Körper



Hepthylidenäthylketon gebildet haben.

Bei dem Kondensationsprodukte aus dem Methylpropylketon, welches gleiche molekulare Zusammensetzung mit diesem Körper hat, liegt der Siedepunkt höher (196°) was wohl durch die geringere Verzweigung des Moleküls bedingt ist.

Als Identitätsnachweis behandelte ich den Körper mit Phenylhydrazin. Nach Abscheidung von Wasser erhielt ich eine schwache Base, die in Salzsäure gelöst mit Kaliumdichromat sehr schön die Pyrazolinreaktion gab.

Einwirkung von Ammoniak auf die dem Mesityloxyd entsprechenden Kondensationsprodukte.

Das Ammoniak verbindet sich schon in der Kälte mit Aceton unter Abscheidung von Wasser. Viel rascher erfolgt die Einwirkung bei 100° und es entstehen dabei die Basen:

Diacetonamin $C_6H_{13}NO$

Triacetonamin $C_9H_{17}NO$

u. a.

Über die Darstellung dieser Körper hat namentlich Heintz[1] gearbeitet und zwar hat er dieselben

[1]) Annalen 189, 214.
„ Annalen 174, 154.